

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-286042

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl.

C08G 75/04

(21)Application number : 06-104518

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.1994

(72)Inventor : NAMIKI MITSU HARU
SASE KIYOSHI
HAYASHI HIDEO

(54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently produce a high-molecular polyarylene sulfide by subjecting lithium hydroxide, a sulfur compd., and a polyhalogenated arom. compd. to prepolymerization in an aprotic organic solvent under specified conditions and then to polymerization.

CONSTITUTION: Lithium hydroxide, a liquid or gaseous sulfur compound, and a polyhalogenated aromatic compound are subjected to prepolymerization at 180–245° C in an aprotic organic solvent (e.g. N,N-dimethylformamide) to a conversion of the aromatic compound of 80–99% and then to polymerization preferably at 235–280° C. A preferred solvent is N-methyl-2-pyrrolidone; a preferred sulfur compound is hydrogen sulfide; and a preferred polyhalogenated aromatic compound contains at least 50mol% p-dichlorobenzene.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3528865

[Date of registration] 05.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-286042

(43)公開日 平成7年(1995)10月31日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 75/04

識別記号
N T X

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-104518

(22)出願日 平成6年(1994)4月20日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72)発明者 並木 光治

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 佐瀬 潔

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 林 日出夫

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

(57)【要約】

【目的】 ポリマーの攪拌翼等への付着や製品拔出シラインの閉塞を生ずることなく、比較的高分子量のPASを容易かつ円滑に製造することができるポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供する。

【構成】 非プロトン性有機溶媒中にて、硫化水素、水酸化リチウム、ポリハロゲン化芳香族化合物を重合して比較的高分子量のPASを製造するに際し、一定条件下で予備重合を行い、次いで本重合を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非プロトン性有機溶媒中にて、水酸化リチウムと、液状または気体状のイオウ化合物と、ポリハロゲン化芳香族化合物とを重合させて、ポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、重合温度が180～245℃、およびポリハロゲン化芳香族化合物の転化率が80～99%となる条件で予備重合を行い、次いで本重合を行うことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項2】 前記本重合における重合温度が、235～280℃であることを特徴とする請求項1記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項3】 前記非プロトン性有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンであることを特徴とする請求項1または2記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項4】 前記液状または気体状のイオウ化合物が、硫化水素であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項5】 前記ポリハロゲン化芳香族化合物が、パラジクロロベンゼンを50モル%以上含むものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項6】 非プロトン性有機溶媒中にて、水酸化リチウムおよび/またはN-メチルアミノ酪酸リチウムと、液状または気体状のイオウ化合物と、ポリハロゲン化芳香族化合物とを重合させて、ポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、重合温度が180～238℃、および生成するプレポリマーの溶液粘度 η が0.1以上となる条件で予備重合を行い、次いで本重合を行うことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項7】 前記本重合における重合温度が、238～280℃であることを特徴とする請求項6記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項8】 前記非プロトン性有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンであることを特徴とする請求項6または7記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項9】 前記液状または気体状のイオウ化合物が、硫化水素であることを特徴とする請求項6～8のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項10】 前記ポリハロゲン化芳香族化合物が、パラジクロロベンゼンを50モル%以上含むものであることを特徴とする請求項6～9のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項11】 前記予備重合と本重合とを連続的に行うことを特徴とする請求項1～10のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリアリーレンスルフィド(PAS)の製造方法に関する。さらに詳しくは電気、電子分野、高剛性材料分野で特に有用な比較的高分子量のポリアリーレンスルフィドを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアリーレンスルフィド樹脂(PAS樹脂)、中でも特にポリフェニレンスルフィド樹脂(PPS樹脂)は、機械的強度、耐熱性等に優れると共に、特に高い剛性を有するエンジニアリング樹脂として知られており、電子・電気機器部品の素材や各種の高剛性材料として有用である。これらの樹脂の製造には、従来、N-メチル-2-ピロリドン(以下において、NMPと略称することがある。)等の非プロトン性有機溶媒中でp-ジクロロベンゼン等のジハロゲン化芳香族化合物と硫化ナトリウム等のナトリウム塩とを反応させるという方法が一般に用いられてきた。しかし、この場合、副生する塩化ナトリウムがNMP等の溶媒に不溶であるから樹脂中に取り込まれてしまい、それを洗浄によって取り除くことは容易でなかった。

【0003】 そこで、ナトリウム塩に代えてリチウム塩、たとえば水酸化リチウムを用いて重合を行い、塩化リチウムを副生させると、塩化リチウムはNMP等の多くの非プロトン性有機溶媒(重合用溶媒)に可溶であるので、水洗浄工程および排水処理工程が不要となるとともに、高純度PASを製造する方法として有効であることから、リチウム塩を用いる方法が脚光を浴びてきた。

【0004】 このようなリチウム塩を用いたPASの製造方法については、これまで種々の改良がなされてきたが、本出願人も、非プロトン性有機溶媒中で、N-メチルアミノ酪酸リチウムと硫化水素とジハロゲン化芳香族化合物とを、ジハロゲン化芳香族化合物の転化率を80～99モル%に達するまで予備重合し、次いで本重合を行うことを特徴とする比較的高分子量のPASを製造する方法を提案している(特願平5-32939号)。この方法は、高純度、高分子量のPASを容易に得ることができる利点を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この方法では比較的高分子量(たとえば、溶液粘度が0.2以上)のPASが生成した際、重合系でポリマー相が攪拌翼等に凝集することがあり、冷却後に攪拌翼等にポリマーが付着したり、製品を拔出す際、拔出しラインの閉塞を招くことがあり、また、重合系を連続化した際、ポリマーを安定して拔出することが困難な場合があり、必ずしも十分に満足すべきものとはいえなかった。本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、ポリマーの攪拌翼等への付着や製品拔出しラインの閉塞を生ずることなく、比較的高分子量のPASを容易かつ円滑に製造することがで

きるポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明によれば、非プロトン性有機溶媒中にて、水酸化リチウムと、液状または気体状のイオウ化合物と、ポリハロゲン化芳香族化合物とを重合させて、ポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、重合温度が180～245℃、およびポリハロゲン化芳香族化合物の転化率が80～99%となる条件で予備重合を行い、次いで本重合を行うことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0007】また、その好ましい態様として、前記本重合における重合温度が、235～280℃であることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が、また、前記非プロトン性有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンであることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が、また、前記液状または気体状のイオウ化合物が、硫化水素であることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が、また、前記ポリハロゲン化芳香族化合物が、パラジクロロベンゼンを50モル%以上含むものであることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が、さらに、前記予備重合と本重合とを連続的に行うことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0008】また、非プロトン性有機溶媒中にて、水酸化リチウムおよび/またはN-メチルアミノ酪酸リチウムと、液状または気体状のイオウ化合物と、ポリハロゲン化芳香族化合物とを重合させて、ポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、重合温度が180～238℃、および生成するプレポリマーの溶液粘度 η が0.1以上となる条件で予備重合を行い、次いで本重合を行うことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0009】また、その好ましい態様として、前記本重合における重合温度が、238～280℃であることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が、また、前記非プロトン性有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンであることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が、また、前記液状または気体状のイオウ化合物が、硫化水素であることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が、また、前記ポリハロゲン化芳香族化合物が、パラジクロロベンゼンを50モル%以上含むものであることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が、さらに、前記予備重合と本重合とを連続的に行うことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0010】以下、本発明を具体的に説明する。

1. 重合原料

本発明のポリアリーレンスルフィドの製造方法において

は、水酸化リチウム、または水酸化リチウムおよび/もしくはN-メチルアミノ酪酸リチウムと、液状または気体状のイオウ化合物と、ポリハロゲン化芳香族化合物とを非プロトン性有機溶媒中にて重合させる。

【0011】(1) 非プロトン性有機溶媒

本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物（たとえば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等）を、単独溶媒として、または、混合溶媒として、好適に使用することができる。

【0012】これらの非プロトン性の極性有機化合物のうち、前記アミド化合物としては、たとえば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジプロピルアセトアミド、N, N-ジメチル安息香酸アミドなどを挙げるができる。

【0013】また、前記ラクタム化合物としては、たとえば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドンなどを挙げるができる。

【0014】また、前記尿素化合物としては、たとえば、テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N'-ジメチルプロピレン尿素などを挙げるができる。

【0015】さらに、前記有機イオウ化合物としては、たとえば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホランなどを、また、前記環式有機リン化合物としては、たとえば、1-メチル-1-オキソホスホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソホスホラン、1-フェニル-1-オキソホスホランなどを挙げるができる。

【0016】これら各種の非プロトン性極性有機化合物は、それぞれ一種単独で、または二種以上を混合して、

さらには、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。

【0017】前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのはN-アルキルカプロラクタム及びN-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドンである。

【0018】(2) 水酸化リチウムおよび/またはN-メチルアミノ酪酸リチウム

本発明で用いられる水酸化リチウムおよび/またはN-メチルアミノ酪酸リチウムとしては、特に制限はなく、高純度である限り市販の製品を使用することができる。このN-メチルアミノ酪酸リチウムとしては、出願人が先に特願平4-183717号、または、特願平6-11404号で提案した製造方法によって製造されたものが好ましい。すなわち、まず、非プロトン性有機溶媒中で、N-メチル-2-ピロリドンと、リチウムを除くアルカリ金属の水酸化物とを反応させてN-メチルアミノ酪酸のアルカリ金属塩(すなわち、N-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩)を合成する。

【0019】次に、前記N-メチルアミノ酪酸ナトリウム等のN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩の合成で得られたN-メチルアミノ酪酸ナトリウム等のN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩を含有する反応混合物から水分濃度を低減すべく水分を除去する。この水分除去工程は、蒸留等の常法に従って行うことができる。なお、その際、有機溶媒の一部が除去されても構わない。合成したN-メチルアミノ酪酸ナトリウム等のN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩を一旦単離して、次の工程の原料として使用することもできるが、通常は、この水分を除去した後の反応混合物をそのまま、あるいは必要に応じて、溶媒量を適宜に調節する程度で、次の反応工程に供する方がプロセス上有利になる。

【0020】上記に次いで、前記水分除去の工程で水分濃度を低減したN-メチルアミノ酪酸ナトリウム等のN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩の溶液を塩化リチウムと接触させることにより、このN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩と塩化リチウムとを反応させ、所望のN-メチルアミノ酪酸リチウムを合成する。その際、用いたN-メチルアミノ酪酸ナトリウム等のN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩のアルカリ金属成分(すなわち、リチウム以外のアルカリ金属成分)の塩化物が副生するが、これらの副生アルカリ金属塩化物を除去し、リチウム以外のアルカリ金属成分が完全にまたは十分に除去された所望のN-メチルアミノ酪酸リチウムの溶液を得る。

【0021】また、本発明においては、非プロトン性有機溶媒中で、水の存在下、塩化リチウムと、リチウムを

除くアルカリ金属の水酸化物とを反応させて得られる反応混合物から水分を除去した後、副生するアルカリ金属塩化物を除去することによって、一工程でN-メチルアミノ酪酸リチウムを製造することもできる。

【0022】本発明においては、水酸化リチウムおよびN-メチルアミノ酪酸リチウムの両方を用いてもよく、またそのいずれか一方のみを用いてもよい。

【0023】(3) 液状または気体状のイオウ化合物
本発明に用いられる液状又は気体状のイオウ化合物としては、特に制限はないが、硫化水素を好適に用いることができる。

【0024】(4) ポリハロゲン化芳香族化合物
本発明に用いられるポリハロゲン化芳香族化合物としては、ポリアリーレンスルフィドの製造に用いられる公知の化合物を好適例として挙げるることができる。

【0025】たとえば、m-ジハロゲンベンゼン、p-ジハロゲンベンゼン等のジハロゲンベンゼン類；2,3-ジハロゲントルエン、2,5-ジハロゲントルエン、2,6-ジハロゲントルエン、3,4-ジハロゲントルエン、2,5-ジハロゲンキシレン、1-エチル-2,5-ジハロゲンベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジハロゲンベンゼン、1-ノルマルヘキシル-2,5-ジハロゲンベンゼン、1-シクロヘキシル-2,5-ジハロゲンベンゼンなどのアルキル置換ジハロゲンベンゼン類またはシクロアルキル置換ジハロゲンベンゼン類；1-フェニル-2,5-ジハロゲンベンゼン、1-ベンジル-2,5-ジハロゲンベンゼン、1-p-トルイル-2,5-ジハロゲンベンゼン等のアリール置換ジハロゲンベンゼン類；4,4'-ジハロビフェニル等のジハロビフェニル類；1,4-ジハロナフタレン、1,6-ジハロナフタレン、2,6-ジハロナフタレン等のジハロナフタレン類などを挙げるができる。

【0026】これらのポリハロゲン化芳香族化合物における複数個のハロゲン元素は、それぞれフッ素、塩素、臭素またはヨウ素であり、それらは同一であってもよいし、互いに異なってもよい。

【0027】これらの中でも、好ましいのはジハロゲンベンゼン類であり、特に好ましいのはp-ジクロロベンゼンを50モル%以上含むものである。

【0028】(5) 使用割合
イオウ化合物として硫化水素を用いた場合、その硫化水素に対する、水酸化リチウムおよび/またはN-メチルアミノ酪酸リチウムの使用割合(モル比：水酸化リチウムおよび/またはN-メチルアミノ酪酸リチウム/硫化水素)は、通常1.80~3.00、特に1.95~3.00である。硫化水素に対する水酸化リチウムおよび/またはN-メチルアミノ酪酸リチウムの使用割合が前記範囲内にあると、重合反応が一層円滑に進行する。

【0029】同様に、ポリハロゲン化芳香族化合物に対

する硫化水素の使用割合（モル比：硫化水素／ポリハロゲン化芳香族化合物）は、通常0.90～1.30、特に0.95～1.25である。ポリハロゲン化芳香族化合物に対する硫化水素の使用割合が前記範囲にあると、重合反応が一層円滑に進行する。

【0030】同様に、非プロトン性有機溶媒に対する硫化水素の使用割合（モル比：硫化水素／非プロトン性有機溶媒）は、通常0.05～0.30、特に0.05～0.25である。なお、この非プロトン性有機溶媒の量は、N-メチルアミノ酪酸リチウムを用いる場合、仕込んだ非プロトン性有機溶媒の量と、このN-メチルアミノ酪酸リチウムと硫化水素との反応により生成した非プロトン性有機溶媒の量との合計量である。非プロトン性有機溶媒に対する硫化水素の使用割合が前記範囲内にあると、重合反応が円滑に進行し、また、連続重合に適したものとなる。

【0031】本発明においては、必要に応じて、活性水素含有ハロゲン化芳香族化合物、1分子中に3個以上のハロゲン原子を有するポリハロゲン化芳香族化合物、およびハロゲン化芳香族ニトロ化合物などの分岐剤を適当に選択して反応系に添加し、これを使用することもできる。

【0032】必要に応じて使用される前記分岐剤の使用割合は、前記硫化水素1モルに対し、通常、0.0005～0.05モル、好ましくは0.001～0.02モルである。

【0033】2. 重合操作

本発明においては、前記非プロトン性有機溶媒中にて、水酸化リチウム、または水酸化リチウムおよび／もしくはN-メチルアミノ酪酸リチウムと、液状または気体状のイオウ化合物と、ポリハロゲン化芳香族化合物とを、重合させる際に、一定条件下で予備重合を行い、次いで本重合を行うという二工程の重合操作を採用する。以下、本発明を各工程順に説明する。

【0034】（1）仕込み工程

この工程では、硫化水素、水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウム、ポリハロゲン化芳香族化合物および非プロトン性有機溶媒を、たとえば重合反応器内に仕込む。前記各成分の仕込み量は、前述した使用割合の範囲内のものとする。

【0035】これら各成分を仕込む際の各成分の添加順序に特に制限があるわけではないが、以下の三方法を仕込み処方の好適例として挙げることができる。

【0036】①まず、水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウムとポリハロゲン化芳香族化合物との非プロトン性有機溶媒溶液を調製し、この非プロトン性極性有機溶媒溶液に硫化水素を吹込み、溶解させる。

【0037】②あらかじめ硫化水素を吹込み、溶解させた非プロトン性溶媒溶液を、水酸化リチウムおよび／ま

たはN-メチルアミノ酪酸リチウムとポリハロゲン化芳香族化合物とに混合する。

【0038】③水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウムの非プロトン性有機溶媒溶液に硫化水素を吹込み、溶解し、次いでポリハロゲン化芳香族化合物を添加する。

【0039】なお、液状又は気体状のイオウ化合物を投入する（吹込む）際の系の温度は、通常、常温であるが170℃未満とすることが好ましい。さらに好ましくは150℃未満、中でも130℃未満が最も好ましい。150℃以上の場合、固体状の硫化物が析出するおそれがある。

【0040】また、硫化水素を用いる場合、その吹き込む際の圧力は、常圧でも加圧してもよい。吹き込み時間としては、特に制限はなく、通常は10～180分程度とすることが好ましい。吹き込み速度も特に制限はなく、通常は10～1000cc/分程度とすることが好ましい。

【0041】（2）錯体合成工程

この工程では、水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウムと硫化水素とから錯体を合成する。

【0042】合成条件として、温度は100～200℃であり、130～150℃が好ましい。この温度範囲で、反応系を10分～5時間、好ましくは1時間～2時間かけて静置もしくは攪拌する。このような合成条件の下では特に上記錯体が好適に形成される。

【0043】（3）予備重合工程

本発明のうち第一の発明においては、非プロトン性有機溶媒中で、水酸化リチウムと硫化水素とポリハロゲン化芳香族化合物との予備重合を行う。この場合、重合温度が180～245℃、好ましくは200～245℃、およびこのポリハロゲン化芳香族化合物の転化率が80～99%、好ましくは80～95%となる条件で、予備重合を行う。重合温度が180℃未満であると予備重合が不十分になり、245℃を超えると重合系において、ポリマー相が攪拌翼に凝集、付着するおそれがある。

【0044】また、ポリハロゲン化芳香族化合物の転化率を上記割合になるように制御して、予備重合を行ってから後述する本重合を行うことにより、ポリマーの溶液粘度が0.20以上のポリアリーレンスルフィドを効率良く製造することができる。ポリハロゲン化芳香族化合物の転化率が80%未満であると高分子量のポリアリーレンスルフィドを製造することができないことがある。

【0045】なお、この予備重合におけるポリハロゲン化芳香族化合物の転化率は、予備重合工程後の脱水工程中に留出したポリハロゲン化芳香族化合物の量を仕込んだポリハロゲン化芳香族化合物の量から引いた値から求めることができるし、また、脱水を行わない場合には、予備重合後の反応液中のポリハロゲン化芳香族化合物の

量を仕込んだポリハロゲン化芳香族化合物の量から引いた値より求めることができる。ポリハロゲン化芳香族化合物の定量分析は、脱水を行った場合の留出液および脱水を行わない場合の反応液中のポリハロゲン化芳香族化合物のガスクロマトグラフィー分析により行うことができる。

【0046】また、本発明のうち第二の発明においては、非プロトン性有機溶媒中で、水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウムと硫化水素とポリハロゲン化芳香族化合物との予備重合を行う。この場合、重合温度が180～238℃、好ましくは200～238℃、および生成するプレポリマーの溶液粘度 η が0.1以上、好ましくは0.1～0.3となる条件で予備重合を行う。重合温度が180℃未満であると予備重合が不十分になり、238℃を超えると重合系において、ポリマー相が攪拌翼に凝集、付着するおそれがある。また、生成するプレポリマーの溶液粘度が0.1未満であると高分子量化せず、また分散不良となる。

【0047】なお、プレポリマーの溶液粘度 η を0.1以上となるように制御することは、重合温度、重合時間等を適宜選択することによって行なわれる。

【0048】(4) 脱水工程

本発明においては、さらに高分子量のポリアリーレンスルフィドを製造しようとするときには、必要に応じて脱水工程を採用するのが好ましい。脱水工程は、前記錯体合成工程と予備重合工程との間にあっても良く、予備重合工程と重合工程との間にあっても良く、また、錯体合成工程と予備重合工程との間および予備重合工程と重合工程との間の両方にあっても良い。

【0049】脱水条件としては、温度として通常50～180℃、好ましくは130～160℃、圧力としては減圧であっても加圧であっても良く、通常は1mmHg～10kg/cm²の範囲の中から適宜に選択される。脱水雰囲気は、通常不活性ガス雰囲気たとえば窒素ガス雰囲気が採用される。

【0050】脱水の程度として、反応が100%進行した場合に生成する水分量に対する水分量として70%以上、好ましくは1～2時間をかけて80%以上の水分が留出するまで脱水を行うのが良い。このように70%以上の水分が留出するまで脱水を行うと高分子量のポリアリーレンスルフィドをより確実に製造することができる。

【0051】脱水量の確認は、留出液中の水分をガスクロマトグラフィー分析により定量することにより行うことができる。

【0052】(5) 本重合工程

この工程では、まず、必要に応じて上述の脱水工程で得られた反応液から脱イオウ操作、たとえば脱硫化水素操作によって硫黄分を調整することが好ましい。すなわち、後述するポリハロゲン化芳香族化合物の反応を行

せるためには、系内に存在する硫黄／リチウム比を1／2（S原子／Li原子モル比）以下にすることが好ましく、1／2にコントロールすることがさらに好ましい。1／2より大きい場合、反応が進行しにくいPAA樹脂の生成が困難となる。コントロールする方法としては特に制限はないが、たとえばアルカリ金属塩化物またはアルカリ土類金属塩化物を分離するために吹き込んだ硫黄化合物、たとえば、硫化水素を、アルカリ金属塩化物またはアルカリ土類金属塩化物の分離後、系内の液体部分に窒素バブリング等を施し除去することにより、系内に存在する硫黄の合計量を調節することができる。この場合、加温してもよい。また、水酸化リチウムやN-メチルアミノ酪酸リチウム（LMAB）等のリチウム塩を系内に加えることによりコントロールしてもよい。

【0053】前記予備重合工程の終了後、または予備重合工程の終了後等に必要に応じて実施される脱水工程の後に、重合工程を実施する。

【0054】反応容器としては、たとえば、1リットルのステンレス製オートクレーブ（攪拌翼として、パドル翼を備え、回転数300～700rpm）を挙げることができる。本重合温度としては、第一の発明の場合には235～280℃が好ましく、中でも240～280℃が特に好ましい。また、第二の発明の場合には238～280℃が好ましく、中でも238～280℃が特に好ましい。重合時間としては0.1～10時間が好ましい。ポリハロゲン化芳香族化合物の投入量としては、前述のようにポリハロゲン化芳香族化合物／系内に存在する硫黄＝0.9～1.3（モル比）の範囲から選択することが好ましく、0.95～1.25がさらに好ましい。

【0055】(6) 後処理工程

前記重合反応によって合成したポリアリーレンスルフィドは、たとえば、濾過または遠心分離等による標準的な方法により、直接に反応容器から分別したり、または、たとえば水および／または希釈した酸等の凝集液を添加したのちに反応溶液から分別して、単離することができる。

【0056】単離した重合体は、付着している不純物あるいは副反応物などを除去するために、通常、水、NMP、メタノール、アセトン、ベンゼン、トルエンなどの洗浄溶剤を用いて洗浄することが望ましい。

【0057】また単離しなくても、反応溶液から溶媒を留去して回収し、残渣を前述のように洗浄することによって重合体を得ることもできる。なお、回収した溶媒は再使用に供することもできる。

【0058】本発明の方法においては、以上のようにして、ポリマーの溶液粘度（ η_{inh} ）が0.20以上であり、メルトインデックス（MI）が0～1,000g/10分であるところの、十分に高分子量であって、ある場合には、ゲル形成性であると共に、粒径が0.5～5

mmであるところの、粒径の制御された粒状のポリアリーレンスルフィドを、簡略化された工程で容易にかつ安定に得ることができる。なお、この発明による粒状とは、通常顆粒状であるがビーズ状であってもよい。また、前記溶液粘度は、粒状のポリアリーレンスルフィドを α -クロロナフタレンに0.4dl/gの濃度になるように溶解し、206℃の温度でウペローデ粘度計を使用して測定された値である。

【0059】また、反応液中にLiClとして存在しているLiイオンを回収するため、系内にアルカリ金属の水酸化物やアルカリ土類金属の水酸化物たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム等を投入してもよい。中でも水酸化ナトリウムが好ましい。その投入量は、リチウムイオン1モルに対し、水酸基が0.90~1.1モル、好ましくは0.95~1.05モルになるようにする。1.1モルを超えても水酸化リチウムの生成には支障はないが、アルカリ金属(土類金属)水酸化物の原単位の増加や後続の操作との関連で生成PASの純度の低下を招くことがあるので好ましくない。また0.90未満の場合リチウムが塩化物として溶解したままとなり、リチウムのロスになる。この場合の反応温度は、特に制限はないが、アルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物を水溶液状態で投入する場合、通常室温~230℃、好ましくは65~150℃であり、固体状態で投入する場合には、通常60~230℃、好ましくは90~150℃である。反応温度が低い場合、溶解度が低く、反応速度が著しく遅くなる。反応温度が高い場合NMPの沸点以上になり、加圧下で行わなければならないプロセス的に不利になる。また、反応時間は、特に制限はない。

【0060】このようにして得られたポリアリーレンスルフィドは、必要に応じて種々の脱塩処理を行って、重合体中の塩化リチウムなどの塩含有量をさらに低減しても良い。

【0061】本発明により得られたポリアリーレンスルフィドから各種の製品を成形する場合には、ポリアリーレンスルフィドに必要な応じて他の重合体、顔料、グラファイト、金属粉、ガラス粉、石英粉、タルク、炭酸カルシウム、ガラス繊維、炭素繊維、各種ウイスキーなどの充填剤、安定剤、離型剤などを適宜配合することができる。

【0062】本発明により得られたポリアリーレンスルフィドは、各種成形品の材料、たとえばフィルム、繊維、機械部品、電気部品、電子部品などの材料として好適に利用することができる。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

(1) 予備重合温度、およびポリハロゲン化芳香族化合物の転化率による分散性制御

①水酸化リチウム

本実施例においては、関東化学社製純度98%のものをを用いた。

②硫化水素-Li錯体(LiOH錯体)の合成

攪拌翼のついた500mlガラス製セパブルフラスコにN-メチル-2-ピロリドン415.94g(4.2モル)、前記(1)①の無水水酸化リチウム36.79g(1.5モル)及び脱イオン水27.0g(1.5モル)を入れ、130℃に昇温した。昇温後硫化水素を700ml/min.の供給速度で35分間液中に吹き込んだ。硫化水素を吹き込む間の液温は常に130℃を保つ様に制御した。硫化水素の供給を停止し、液中のS(硫黄)量を定量した結果、1.182モル吸収されており従ってS/Li比(モル比)=0.79であった。また、錯体の合成中若干のNMPの流出が見られた。得られた錯体を分析した結果、錯体1g当たりのS, Li, NMP量はそれぞれ、S: 2.938×10^{-3} (モル/グラム)、Li: 3.730×10^{-3} (モル/グラム)、およびNMP: 0.8771 (グラム/グラム)であった。

【0064】[実施例1] 本実施例においては、予備重合でパラジクロロベンゼン(以下PDCBと略す)の転化率が86%になるまで反応を行った。なお、脱水は行わなかった。すなわち、0.3リットルのガラス製オートクレーブにPDCB22.05g(0.1500モル)、N-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す)47.80g、前記(1)①の無水水酸化リチウム2.820g(0.1180モル)、前記(1)②で合成した錯体51.05g(0.1500モル)を入れ、密閉系で200℃で5時間予備重合を行った。予備重合終了後の溶液のガスクロマトグラフ分析の結果、PDCBの転化率は86%であった。さらに260℃で3時間重合を行った。重合終了後、冷却し、水、アセトンで洗浄し、乾燥を行い、ポリマーを得た。得られたポリマーを α -クロロナフタレンに0.4dl/gの濃度になるように溶解し、206℃の温度でウペローデ粘度計で溶液粘度を測定したところ0.275であった。

【0065】[比較例1] 予備重合でPDCBの転化率が75%になるまで反応を行い、かつ200℃、2時間予備重合を行った以外、実施例1と同様にした。その結果、生成ポリマーの溶液粘度 η_{inh} は0.193で、高分子量ポリマーを得ることができなかった。

【0066】[比較例2] 予備重合を行わなかった以外、実施例1と同様にした。その結果、生成ポリマーの溶液粘度 η_{inh} は0.184で、高分子量ポリマーを得ることができなかった。

【0067】[実施例2] 本実施例においては、予備重合でPDCBの転化率が87%になるまで反応を行い、予備重合後に、脱水を行った。0.3リットルのガラス製オートクレーブにPDCB22.05g(0.150

0モル), NMP 47.80g、前記(1)①の無水水酸化リチウム2.820g(0.1180モル)、前記(1)②で合成した錯体51.05g(0.1500モル)を入れ、密閉系で240℃で30分予備重合を行った。予備重合終了後、窒素気流下、130~150℃で水、NMP、PDCBを系外に留出させた。留出量は19mlであった。留出液中のPDCB及び水分のガスクロマトグラフ分析の結果、PDCBの転化率は87%、水分量(反応が100%進行した場合に生成する水分量に対する水分量)は85%であった。さらに260℃で3時間重合を行った。重合終了後、冷却し、水、アセトンで洗浄し、乾燥を行い、溶液粘度 η_{inh} が0.326の高分子量ポリマーを得た。

【0068】〔実施例3〕本実施例においては、予備重合の前後に脱水を行い、予備重合でPDCBの転化率が95%になるまで反応を行った。0.3リットルのオートクレーブに前記(1)②で合成した錯体51.05g*

[表1]

	予備重合前 脱 水	予備重合条件	予備重合後 PDCB転化率(%)	予備重合後 脱 水	η_{inh} (dl/g)
実施例1	な し	200℃, 5時間	86	な し	0.275
比較例1	な し	200℃, 2時間	75	な し	0.193
比較例2	な し	—	—	な し	0.184
実施例2	な し	240℃, 30分	87	あ り	0.326
実施例3	あ り	200℃, 5時間	95	あ り	0.365

【0070】(2) 予備重合温度およびプレポリマー溶液粘度による分散性制御

① LMABの合成

攪拌翼のついた10リットルのオートクレーブに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 4,460g(45.0モル)及び水酸化ナトリウム400g(10.0モル)、水417gからなる水溶液を投入した。160℃、300rpmで1時間反応させた後に、水を含むN-メチル-2-ピロリドンを500ml系外へ取り出した。冷却後に塩化リチウム445g(10.5モル)及びN-メチル-2-ピロリドンを加えて、150℃及び300rpmで1時間反応させた。100℃に保温されたガラス製フィルターに内容物をあけ、減圧濾過をした。濾液を常温まで冷却したところ白色の結晶が析出した。この白色の結晶をアセトンで2回洗浄し、乾燥した。この白色の結晶をリチウムイオンの分析、FT-IRおよびNMRで分析することによりN-メチルアミノ酪酸リチウムと同定した。収量は90%であり、イオン

* (0.1500モル)、NMP 47.80g、前記(1)①の無水水酸化リチウム2.820g(0.1180モル)を入れ、窒素気流下、130~150℃で水、NMPを系外に留出させた。留出量は10mlであった。脱水終了後、PDCB 22.05g(0.1500モル)を加え、200℃、5時間予備重合を行った。続いて、窒素気流下、130~150℃で水、NMP、PDCBを系外に留出させた。留出量は10mlであった。留出液中のPDCB及び水分のガスクロマトグラフ分析の結果、PDCBの転化率は95%、水分量は90%(予備重合前の脱水工程時の水分量も含む)であった。さらに260℃で3時間重合を行った。重合終了後、冷却し、水、アセトンで洗浄し、乾燥を行い、溶液粘度 η_{inh} が0.365の高分子量ポリマーが得ることができた。以上の結果を下記表1にまとめて示す。

【0069】

クロマトグラフを用いて純度を測定した結果転化率は99.8%であった。

【0071】②硫化水素-Li錯体(LMAB錯体)の合成

攪拌翼のついた500mlガラス製セパラブルフラスコにN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 267.30g(2.7モル)及び上記(2)①で得られたN-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB) 178.02g(1.5モル)を入れ、昇温し130℃に保った。LMABが溶解したことを確認後、純度99.9%の硫化水素を気体状態で流量計により500ml/min.の流量で吹き込んだ。吹き込みノズルの先端にはスパージャーを取り付けた。また硫化水素吹き込みと同時に生成する水を脱水する目的で窒素ガスを気相部に300ml/min.で吹き込んだ。本条件で60min.吹き込んだ後に溶液中の硫黄量を定量したところ、硫黄源/LMAB=0.70(モル比)であった。この錯体を分析した結果、錯体1グラム当たりのLi, S, NMP量はそ

れぞれ、 $\text{Li} : 3.909 \times 10^{-3}$ (モル/グラム)、 $\text{S} : 2.735 \times 10^{-3}$ (モル/グラム)、および $\text{NMP} : 0.4568$ (グラム/グラム) であった。

【0072】③硫化水素-Li 錯体 (LiOH 錯体) の合成

攪拌翼のついた 500ml ガラス製セパブルフラスコに N-メチル-2-ピロリドン 415.94g (4.2 モル)、前記 (1) ①で合成した無水水酸化リチウム 36.79g (1.5 モル) 及び脱イオン水 27.0g

(1.5 モル) を入れ、130℃に昇温した。昇温後硫化水素を 700ml/min. の供給速度で 35 分間液中に吹き込んだ。硫化水素を吹き込む間の液温は常に 130℃を保つ様に制御した。硫化水素の供給を停止し、液中の S (硫黄) 量を定量した結果、1.182 モル吸収されており従って S/Li 比 (モル比) = 0.79 であった。また、錯体の合成中若干の NMP の流出が見られた。得られた錯体を分析した結果、錯体 1g 当たりの S, Li, NMP 量はそれぞれ、 $\text{S} : 2.938 \times 10^{-3}$ (モル/グラム)、 $\text{Li} : 3.730 \times 10^{-3}$ (モル/グラム)、および $\text{NMP} : 0.8771$ (グラム/グラム) であった。

【0073】〔実施例 4〕攪拌翼のついた 0.3 リットルのガラス製オートクレーブに、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 24.14g (0.224 モル)、p-ジクロロベンゼン 16.08g (0.109 モル)、前記 (2) ②で合成した錯体 40g (0.109 モル)、および前記 (2) ①で合成した N-メチルアミノ酪酸リチウム 8.06g (0.068 モル) を入れ、密閉系で 200℃に加熱しながら 5 時間かけて攪拌し予備重合を行った。予備重合終了後、室温まで急冷し、得られた固形分の一部 (1g) を取り出し水及びアセトンで順次洗浄し、乾燥後プレポリマーを得た。得られたプレポリマーを α -クロロナフタレンに 0.4dl/g の濃度になるように溶解し、206℃の温度でウペローデ粘度計を使用して粘度測定を行った。その結果、このプレポリマーの溶液粘度 η_{inh} は、0.103 であった。次いで、残りの固形分をオートクレーブ中で 260℃に昇温し、260℃を保ちながら 3 時間かけて重合を行った。このとき、重合中の分散状態を観察したところ、ポリマー相は液滴状に均一分散していた。重合反応の終了後に、反応系を冷却し、得られた固形分を水及びアセトンで順次洗浄し、乾燥を行うことによりポリアリーレンスルフィドを 10.06g (収率 85.0%) 得た。得られたポリアリーレンスルフィドをプレポリマーと同様の方法で粘度測定を行った。その結果、このポリアリーレンスルフィドの溶液粘度 η_{inh} は、0.238 であった。

【0074】〔実施例 5〕重合原料として N-メチル-2-ピロリドン: 24.14g (0.224 モル)、p

-ジクロロベンゼン: 16.08g (0.109 モル)、前記 (2) ②で合成した錯体: 40g (0.109 モル)、および前記 (2) ①で合成した N-メチルアミノ酪酸リチウム: 8.06g (0.068 モル)、を用意した。上記原料を用い、予備重合を密閉系で 220℃に加熱して 3 時間かけて行ったこと以外は、実施例 4 と同様の操作を行いプレポリマーを得た。その溶液粘度 η_{inh} は 0.118 であった。次いで、実施例 4 と同様に重合を行い、同様の後処理を行いポリアリーレンスルフィド 9.83g (収率 83.1%) を得た。なお、この時の重合中の分散状態は、実施例 4 と同様にポリマー相が液滴状に均一分散していた。得られたポリアリーレンスルフィドの溶液粘度 η_{inh} を実施例 4 と同じ操作で測定したところ、0.248 であった。

【0075】〔実施例 6〕重合原料として N-メチル-2-ピロリドン: 24.14g (0.224 モル)、p-ジクロロベンゼン: 16.08g (0.109 モル)、前記 (2) ②で合成した錯体: 40g (0.109 モル)、前記 (2) ①で合成した N-メチルアミノ酪酸リチウム: 8.06g (0.068 モル) を用意した。上記原料を用い、予備重合を密閉系で 235℃に加熱して 40 分行ったこと以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、プレポリマーを得た。その溶液粘度 η_{inh} は 0.128 であった。次いで、実施例 4 と同様に重合を行い、かつ同様の後処理を行って、ポリアリーレンスルフィド 9.97g (収率 84.3%) を得た。なお、この時の重合中の分散状態は、実施例 4 と同様にポリマー相が液滴状に均一分散していた。得られたポリアリーレンスルフィドの溶液粘度 η_{inh} を実施例 4 と同じ操作で測定したところ、0.245 であった。

【0076】〔実施例 7〕重合原料として、N-メチル-2-ピロリドン: 24.14g (0.224 モル)、p-ジクロロベンゼン: 15.84g (0.107 モル)、前記 (2) ②で合成した錯体: 40g (0.109 モル)、前記 (2) ①で合成した N-メチルアミノ酪酸リチウム: 8.06g (0.068 モル)、トリクロロベンゼン: 0.298g (0.0016 モル) を用意した。上記原料を用い、予備重合を密閉系で 225℃に加熱して 3 時間かけて行い、実施例 4 と同様の操作を行い、プレポリマーを得、その溶液粘度 η_{inh} は 0.251 であった。次いで、実施例 4 と同様に重合を行い、同様の後処理を行った。その結果、ポリアリーレンスルフィド 9.91g (収率 83.8%) を得た。なお、この時の重合中の分散状態は、実施例 4 と同様にポリマー相が液滴状に均一分散していた。得られたポリアリーレンスルフィドの溶液粘度 η_{inh} を実施例 4 と同じ操作で測定したところ、無限大であった。

【0077】〔実施例 8〕重合原料として、N-メチル-2-ピロリドン: 48.06g (0.485 モル)、p-ジクロロベンゼン: 22.05g (0.150 モル)

ル)、前記(2)③で合成した錯体: 51.05 g (0.150モル)、前記(1)①で合成した無水水酸化リチウム: 2.87 g (0.117モル)を用意した。上記原料を用い、予備重合を密閉系で235℃に加熱して40分かけて行い、実施例4と同様の操作を行い、プレポリマーを得、その溶液粘度 η_{inh} は0.132であった。次いで、実施例4と同様に重合を行い、同様の後処理を行った。その結果、ポリアリーレンスルフィド13.68 g (収率84.3%)を得た。なお、この時の重合中の分散状態は、実施例4と同様にポリマー相が液滴状に均分散していた。得られたポリアリーレンスルフィドの溶液粘度 η_{inh} を実施例4と同じ操作で測定したところ、0.258であった。

【0078】[比較例3] 攪拌翼のついた0.3リットルのガラス製オートクレープに、N-メチル-2-ピロリドン24.14 g (0.224モル)、p-ジクロロベンゼン16.08 g (0.109モル)、前記(2)②で合成した錯体40 g (0.109モル)、及び前記(2)①で合成したN-メチルアミノ酪酸リチウム8.06 g (0.068モル)を入れ、密閉系で225℃に加熱しながら30分かけて攪拌し予備重合を行った。予備重合終了後、室温まで急冷し、得られた固形分の一部(1 g)を取り出し水及びアセトンで順次洗浄し、乾燥後プレポリマーを得た。得られたプレポリマーを α -クロロナフタレンに0.4 dl/gの濃度になるように溶解し、206℃の温度でウベローデ粘度計を使用して粘度測定を行った。その結果、このプレポリマーの溶液粘度 η_{inh} は、0.079であった。次いで、残りの固形分をオートクレープ中で260℃に昇温し、260℃を保ちながら3時間かけて重合を行った。このとき、重合中の分散状態を観察したところ、ポリマー相は塊状化していた。重合反応の終了後に、反応系を冷却し、得られた固形分を水及びアセトンで順次洗浄し、乾燥を行うことによりポリアリーレンスルフィドを9.48 g (収率80.1%)得た。得られたポリアリーレンスルフィドをプレポリマーと同様の方法で粘度測定を行った。その結果、このポリアリーレンスルフィドの溶液粘度 η_{inh} は、0.231であった。

【0079】[比較例4] 重合原料として、N-メチル-2-ピロリドン: 24.14 g (0.224モル)、p-ジクロロベンゼン: 15.84 g (0.109モル)、前記(2)②で合成した錯体: 40 g (0.109モル)、前記(2)①で合成したN-メチルアミノ酪*

[表2]

	トリクロロベンゼン (mol%)	予備重合	η_{inh} (dl/g) (プレポリマー)	η_{inh} (dl/g) (ポリマー)	分散状態 (260℃)
実施例4	なし	200℃, 5時間	0.103	0.238	液滴分散

* 酸リチウム: 8.06 g (0.068モル)、トリクロロベンゼン: 0.298 g (0.0016モル)を用意した。上記原料を用い、予備重合は行わず、比較例3と同様に重合を行い、同様の後処理を行った。その結果、ポリアリーレンスルフィド9.54 g (収率80.6%)を得た。なお、この時の重合中の分散状態は、比較例3と同様にポリマー相は塊状化していた。得られたポリアリーレンスルフィドの溶液粘度 η_{inh} を比較例3と同じ操作で測定したところ、無限大であった。

10 【0080】[比較例5] 重合原料として、N-メチル-2-ピロリドン: 24.14 g (0.224モル)、p-ジクロロベンゼン: 15.84 g (0.107モル)、前記(2)②で合成した錯体: 40 g (0.109モル)、前記(2)①で合成したN-メチルアミノ酪酸リチウム: 8.06 g (0.068モル)を用意した。上記原料を用い、予備重合を密閉系で242℃に加熱して0.5時間行い、比較例3と同様の操作を行い、プレポリマーを得、その溶液粘度 η_{inh} は0.110であった。次いで、比較例3と同様に重合を行い、同様の後処理を行った。その結果、ポリアリーレンスルフィド9.63 g (収率81.4%)を得た。なお、この時の重合中の分散状態は、比較例3と同様にポリマー相は塊状化していた。得られたポリアリーレンスルフィドの溶液粘度 η_{inh} を比較例3と同じ操作で測定したところ、0.240であった。

30 【0081】[比較例6] 重合原料として、N-メチル-2-ピロリドン: 48.06 g (0.485モル)、p-ジクロロベンゼン: 22.05 g (0.150モル)、前記(2)③で合成した錯体: 51.05 g (0.150モル)、前記(1)①で合成した無水水酸化リチウム: 2.87 g (0.117モル)を用意した。上記原料を用い、予備重合を密閉系で225℃に加熱して30分かけて行い、比較例3と同様の操作を行い、プレポリマーを得、その溶液粘度 η_{inh} は0.082であった。次いで、比較例3と同様に重合を行い、同様の後処理を行った。その結果、ポリアリーレンスルフィド13.32 g (収率82.1%)を得た。なお、この時の重合中の分散状態は、比較例3と同様にポリマー相は塊状化していた。得られたポリアリーレンスルフィドの溶液粘度 η_{inh} を比較例3と同じ操作で測定したところ、0.232であった。以上の結果を下記表2にまとめて示す。

【0082】

19						20
実施例5	なし	220℃, 3時間	0.118	0.248	液滴分散	
実施例6	なし	235℃, 40分	0.128	0.245	液滴分散	
実施例7	1.5	220℃, 3時間	0.251	ゲル	液滴分散	
実施例8	なし	235℃, 40分	0.132	0.258	液滴分散	
比較例3	なし	225℃, 30分	0.079	0.231	塊状化	
比較例4	1.5	なし	—	ゲル	塊状化	
比較例5	なし	242℃, 30分	0.110	0.240	塊状化	
比較例6	なし	225℃, 30分	0.082	0.232	塊状化	

【0083】(3) 連続重合操作の場合

〔実施例9〕N-メチル-2-ピロリドン1568g、前記(2)①で合成したN-メチルアミノ酪酸リチウム1370g(11.41モル)の混合物10リットルをオートクレーブ(容器1)の中に入れて130℃に加熱し、硫化水素298g(8.75モル)を吹き込み反応させた。室温まで冷却した後、パラジクロロベンゼン1286g(8.75モル)、N-メチル-2-ピロリドン1832g、前記(2)①で合成したN-メチルアミノ酪酸リチウム725g(6.09モル)を添加した。容器1を200℃に加熱し、5時間反応させた後室温まで冷却した。200℃における容器1内の圧力は3.0kcm²であった。また、この反応物の溶液粘度 η_{inh} は0.12であった。容器1内の反応混合物725gを、パドル翼攪拌機、温度計、原料供給管および製品抜き出し管を備えた1リットルオートクレーブに入れ、260℃まで加熱した。昇温後容器2内の反応混合物を連続的に容器2内に供給した。260℃における容器2内の圧力は6.0kg/cm²であった。1時間おきに容器2内の反応混合物をサンプリングし、ポリアリーレンスルフィドの濃度および溶液粘度を測定した。容器2への供給速度を変化させることにより、容器2内における平均滞留時間 τ を4、6、8時間に变化させた。操作中配管内の閉塞は発生せず、13%の濃度(パラジクロロベンゼンを基にして90.0%の収率)でポリアリーレンスルフィドが得られた。このポリアリーレンスルフィドは $\tau=4、6、8$ 時間においてそれぞれ溶液粘度 $\eta_{inh}=0.23、0.23、0.24$ リットル/グラムであった。容器1内の反応混合物725gを、パドル翼攪拌機を備えた1リットルガラスオートクレーブ(容器3)

中で反応させ、内部状態を観察したところ、ポリマー相が微小な液滴状となり著しく安定した分散状態であった。

【0084】〔比較例7〕実施例9と同様な装置を用い、予備重合を240℃・30分間としたこと以外は実施例9と同様な操作を行った。予備重合終了時の反応混合物の溶液粘度 η_{inh} は0.12であった。製品の抜き出し操作を行ったところ、配管が閉塞し抜き出しは不可能であった。同じ組成の反応混合物を用い、容器3にて重合を行い内部状態を観察したところ、ポリマー相が単一の塊状となり、分散不良状態であった。

【0085】〔実施例10〕実施例9と同様の反応混合物を容器1に入れ、容器2を2個直列に設置して同様の操作を行った。 $\tau=4.8$ 時間の場合、一槽目の抜き出し口において $\eta_{inh}=0.19$ dl/g、二槽目の抜き出し口において $\eta_{inh}=0.24$ dl/gの溶液粘度を有するポリアリーレンスルフィドが得られた。

〔実施例11〕実施例9と同様の反応混合物を容器1に入れ、内部に水平仕切り板で仕切られた4個の部屋を備えた円柱縦型の攪拌器付き容器(容器3)に供給して実施例9と同様の操作を行った。 $\tau=5.0$ 時間において $\eta_{inh}=0.23$ dl/gの溶液粘度を有するポリアリーレンスルフィドが得られた。

【0086】

〔発明の効果〕以上説明したように本発明のポリアリーレンスルフィドの製造方法によれば、一定条件下で予備重合を行い、次いで本重合を行うことにより、ポリマー相の分散安定化が可能となり、PAS製造プロセスにおいて①ポリマーの翼、パッフル等への付着防止②反応液の抜き出しの際の閉塞防止が可能となった。